tion depends on pH, concentration, and temperature of the potassium cyanide solution. The temperature dependence of this method is much less than that of permeation tube method. A linear relationship was seen between concentrations of the solution and those of generated gas in the air stream, in logarithmic scale. The concentration of the standard gas reached to a constant level within about 30 min after starting air flow. For example, the coefficient of variation of the concentration of generated gas is 3% at 1.24 ppm.

(Received Apr. 27, 1976)

Keywords

Cyanide ion selective electrode
Gas generation from buffer solution
Hydrogen cyanide
Preparation of standard gas

原子状水素-一酸化窒素反応を利用する窒素酸化物の 化学発光法の開発

荻野 博, 鈴木 繁喬, 荒木 峻*

(1976 年 2 月 28 日受理)

低濃度窒素酸化物 $\text{NO}_x(\text{NO} + \text{NO}_2)$ を連続的に測定する方法として、水素のマイクロ波放電により得られる原子状水素と窒素酸化物との反応を利用する化学発光法の開発を検討した。

本法は原子状水素と一酸化窒素との反応により生ずる発光を利用するもので、二酸化窒素も原子状水素と反応し、まず一酸化窒素へ還元された後、同様の発光を生ずる。

検出器を試作し、その操作条件を求めた。その結果、検出器は窒素酸化物濃度、0~2500 ppm の範囲で直線的な応答を示し、一酸化窒素、二酸化窒素に対する感度は同一であった。又、現在の操作条件での検出下限は約 0.1 ppm であった。一酸化炭素、二酸化炭素、メタン、二酸化硫黄、亜酸化窒素などの共存ガスの影響はほとんどないことが分かった。

1 緒 言

近年、大気汚染ガス成分などの連続測定に化学発光反応を利用する分析法（以下、化学発光法¹⁾と記す）が開発されてきた。特に、Fontijn ら²⁾の開発したオゾンと一酸化窒素との反応を利用する化学発光法は従来の分析法にない優れた特性を持ち、大気、燃焼排ガス中などの一酸化窒素の連続測定に実用化されている。この方法は一酸化窒素を対象とするもので、窒素酸化物 $\text{NO}_x(\text{NO} + \text{NO}_2)$ を測定するにはコンバーター³⁾の使用が必要である。

コンバーターを使わずに直接窒素酸化物 (NO_x) を測定する方法として、原子状酸素⁴⁾や原子状水素⁵⁾などの活性化学種との反応を利用する化学発光法が考えられる。Black ら⁶⁾は酸素の無声放電により生成したオゾン

の熱分解によって原子状酸素を得、これと窒素酸化物との反応を利用する化学発光法を開発し、その特性について報告している。一方、原子状水素との反応を用いる方法は Krost ら⁷⁾により報告されているが、この方法は水素過剰の酸水素炎中で生成する原子状水素を利用するもので、炎中で窒素酸化物（一酸化窒素、二酸化窒素）を与える窒素化合物にも応答し、更に二酸化硫黄の妨害も大きい。

著者らは原子状水素の生成に安定かつ効率のよいマイクロ波放電を用い、減圧下での窒素酸化物 (NO_x) との均一気相化学発光反応を利用する化学発光法について検討した。

2 実 験

2.1 装置と操作

Fig. 1 に本実験に用いた装置の概略を示す。

* 東京都立大学工学部：東京都世田谷区深沢 2-1-1

Fig. 1 H-NO_x chemiluminescent system

A: Hydrogen gas inlet; B: Needle valve; C: Teflon needle valve; D: Orifice flow meter; E: Oil manometer; F: Microwave cavity; G: Microwave generator; H: Cell; I: Cold trap; J: Vacuum pump; K: Optical filter; L: Photomultiplier; M: High voltage power supply; N: Electrometer; O: Recorder; P: Sample gas inlet; Q: Nitrogen gas inlet; R: Oxygen gas inlet

まず、水素及び試料ガスをオリフィス流量計を経て一定流量で流し、その一部を毛管を通して一定流量セルに導入する。セルに入ったガスは油回転真空ポンプで連続排気される。セル内の圧力はセルの排気側に設けてあるニードルバルブで排気流量を加減することにより調節し、油マンオメーターで測定する。

発光強度の測定には赤外延長形の光電子増倍管（浜松テレビ，R-712）を冷却（-20°C）して用い、発光を選択的に検出するために光学フィルター（東芝，VR-69）で波長 650nm 以下をカットした。光電子増倍管の出力増幅にはエレクトロメーター（東亜電波，PM-18C）を使用した。

原子状水素の生成にはマイクロ波発生装置(2450MHz, 伊藤超短波, MR-IIIS)を、広い濃度範囲の試料ガス及び共存ガスの影響を調べるための二成分混合ガスの調製には校正ガス発生装置（エステック，SGGU-88）を用いた。なお、セルを一定温度に保つために比例制御方式の電子自動温度調節器を使用した。Table 1 に実験に使用したガス類を示す。

Table 1 Gases used in this study

Gas	Concentration
Hydrogen	99.99%
Nitrogen	99.99%
Oxygen	99.9%
Nitrogen monoxide in N ₂	104 ppm
Nitrogen dioxide in N ₂	87 ppm
Sulfur dioxide	} >99.9 %
Carbon monoxide	
Carbon dioxide	
Nitrous oxide	
Methane	

2.2 原子状水素の発生

マイクロ波発生装置の出力は 0~150W の範囲で可変になっているが、70W 以上の出力での連続使用は同軸

ケーブル内での損失が大きくなり困難であった。従って、本実験では通常（30~50）W の範囲で使用した。

放電管は内径 10 mm の Pyrex 製で、放電の継続により温度の上昇が認められる。これは原子状水素の生成に影響を与えると考えられるので、本実験では放電部を常時送風機で空冷した。

実験はまず比較的濃い原子状水素を反応系内に流し、十分に反応系内を清浄にしてから開始した。

3 原子状水素と窒素酸化物の反応

原子状水素と窒素酸化物の反応は詳しく研究され、次の反応式が与えられている⁵⁾。

M は第三体分子を示す。

式 (1), (2) に基づく発光の強度 I は次式で表される。

$$I = I_0 [\text{H}] [\text{NO}] \quad \dots\dots (4)$$

[H]: 原子状水素濃度

[NO]: 一酸化窒素濃度

I_0 : 比例定数

比例定数 I_0 は負の温度係数を持ち、例えば M が水素のとき、 $I_0 = 4 \times 10^5 (T/273)^{-2.8 \pm 0.4} \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ と与えられている。

式 (4) から、原子状水素濃度が一酸化窒素に比べて過剰かつ一定に存在するならば、発光強度 I は一酸化窒素濃度に比例すると考えられる。

この反応の発光化学種は $\text{HNO}^*(1A'')$ であり、可視部より近赤外部にわたって幾つかのバンドスペクトルを示す。

なお、二酸化窒素は式 (3) でまず一酸化窒素に還元されるため、結果として、一酸化窒素と同じように発光を生ずる。

Fig. 2 に本反応の発光スペクトルと検出系に用いた光学フィルターと光電子増倍管の波長特性を示した。図中の斜線は測光部分を示している。

なお、予備実験として、本検出器を用いて発光スペクトルを観測し、文献⁵⁾のスペクトルと一致することを確認した。

4 結果と考察

4.1 操作条件の設定

4.1.1 温度の影響

本反応の発光強度は負の温度係

Fig. 2 System spectral parameters

A: HNO* emission; B: Photomultiplier tube; C: Optical filter

数を持つことから、反応部であるセルの温度は低いほうがよい。しかし、本実験の目的は連続測定であり、試料ガスはセルへ連続的に導入される。従って、試料ガス中に共存する他成分ガスや反応生成物がセル内面、特に測光窓に付着する恐れがあり、極端に低い温度は適さない。Fig. 3 は本検出器を用いて、発光強度に対するセル温度の影響を実験的に求めた結果である。以後の実験ではセルの加熱温度を 35°C 付近に設定する。

Fig. 3 Effect of cell temperature on emission intensity in H-NO reaction

Pressure: 5 torr; Microwave generator power: 50 W; Hydrogen gas flow rate: 30 ml/min; Sample gas (NO: 104 ppm in N₂) flow rate: 90 ml/min

4.1.2 圧力の影響 セルの圧力(放電管内の圧力もほぼこの圧に等しいと考えられる)は放電による原子状水素の生成効率、本反応の速度や励起種(HNO*)の他分子との衝突による消光などに影響を与えられ

Fig. 4 Effect of pressure on emission intensity in H-NO reaction

Temperature: 35°C; Microwave generator power: 50 W; Hydrogen gas flow rate: 30 ml/min; Sample gas (NO: 104 ppm in N₂) flow rate: 90 ml/min

る。Fig. 4 はセル圧力を変えた場合の一酸化窒素(90 ppm in N₂)に対する発光強度を求めた結果である。この結果、セル圧力を 5.5 torr 付近に設定すれば、セル圧力の変化は発光強度にほとんど影響しないことが分かった。

4.1.3 酸素の影響 以上の実験は酸素を含まない条件で行ってきた。酸素と原子状水素との反応は

で与えられる。この結果、原子状水素が酸素により消費されることが考えられる。Fig. 5 は試料ガスに窒素ガスを用い、それに酸素ガスを添加して、そのとき生ずるバックグラウンドの発光強度を求めた結果である。その結果、酸素の添加はバックグラウンドの発光強度増加として現れる。なお、バックグラウンドの発光強度の増加は酸素量とともに大きく変化するが、20% 付近になるとその変化は少ない。このことは大気など、酸素含量が比較的一定している試料ガスに対しては酸素量のわずかな変化によるバックグラウンドの変化は少ないと考えられる。なお、酸素添加により生ずる発光について、発光種などの確認はしていない。

又、酸素の添加によって原子状水素が消費され、その結果、測定感度や濃度範囲が変わることが考えられる。

Fig. 6 は酸素の添加量を変えて一酸化窒素(90ppm)に対する感度変化を求めた結果である。

4.1.4 水素、試料ガス流量の影響 Fig. 7 は放電管

Fig. 5 Effect of oxygen on background emission intensity

A : H_2 -H- N_2 system; B : H_2 -H- N_2 - O_2 system;
Pressure : 5.5 torr; Temperature : 37°C ; Microwave generator power : 50 W; Hydrogen gas flow rate : 30 ml/min; Sample gas (N_2 or N_2 - O_2) flow rate : 90 ml/min

Fig. 6 Effect of oxygen on sensitivity (NO : 90 ppm in N_2)

Operating conditions : shown Fig. 5

に流す水素流量を変化させたときのバックグラウンドの発光強度と一酸化窒素 (90ppm) と反応して生ずる発光強度の変化を求めた結果である。その結果、水素流量の増加 (すなわち、セル内の原子状水素濃度の増加) は、一酸化窒素 (90ppm) に対する発光強度を増加させるが、それ以上にバックグラウンドの増加傾向は大きいことが分かる。

Fig. 8 は試料ガス流量について Fig. 7 と同様にして

Fig. 7 Effect of hydrogen flow rate into discharge tube on emission intensity (NO : 90 ppm) (○) and on background emission intensity (●)

Pressure : 5.5 torr; Temperature : 37°C ; Microwave generator power : 50 W; Sample gas flow rate : 70 ml/min; Oxygen content in sample gas : ca. 21%

Fig. 8 Effect of sample gas flow rate on emission intensity (NO : 90 ppm) (○) and on background emission intensity (●)

Pressure : 5.5 torr; Temperature : 37°C ; Microwave generator : 50 W; Hydrogen gas flow rate : 30 ml/min; Oxygen content in sample gas : ca. 21%

求めた結果である。この結果、試料ガス流量の増加は一酸化窒素 (90ppm) に対する発光強度を増加させるとともにバックグラウンドも同様に増加させるが、水素の場

合のような急なバックグラウンドの増加はないことが分かった。

以上, Fig. 7, Fig. 8 の結果から, 低濃度を測定対象とする場合, 試料流量は多くし, セル内の原子状水素濃度は必要最小限になるよう設定する必要がある。

以上の結果を基に求めた 検出器の 操作条件の 1 例を Table 2 に示す。

Table 2 Operating conditions

Cell pressure	≈5.5 torr
Cell temperature	≈35°C
Hydrogen flow rate	≈30 ml/min
Sample gas flow rate	≈70 "
Microwave generator power	50 W

4.2 応答特性

Table 2 の操作条件を用いて検出器の応答特性を検討した。その結果, 検出器は窒素酸化物濃度 0~2500ppm の範囲で原点を通る直線的な応答を示し, 検出下限は約 0.1ppm であった。又, 一酸化窒素 (82ppm) について繰り返し測定をしたところ, その変動係数は 1.4% であった。

なお, 本検出器の操作条件を 4.1.4 で付言したように設定し, 更に検出系に交流増幅器を用いるなどの改良を行えば, 本検出器の検出下限は環境濃度への適用も十分可能な値となると考えられる。

一酸化窒素と二酸化窒素の感度は, 一酸化窒素の感度を 1.00 とした場合, 二酸化窒素の感度は 0.98 ± 0.01 となり, 実験誤差を考慮すると同一感度であるといえる。

4.3 共存ガスの影響

本検出器の干渉には, 共存ガス成分による原子状水素の消費, 原子状水素との反応により生ずる発光, 共存ガス成分による消光や吸光などが考えられる。

Table 3 Interference of coexisting gases

Gas	Concentration relative to NO to give equivalent response
Carbon monoxide	{A 18000 : 1 a
	{B 10000 : 1 a
Carbon dioxide	{A 110000 : 1 b
	{B 50000 : 1 b
Methane	{A 40000 : 1 b
	{B 20000 : 1 b
Sulfur dioxide	{A 70000 : 1 b
	{B 40000 : 1 b
Nitrous oxide	{A no interference
	{B no interference

a : Positive interference; b : Negative interference; A : In the absence of nitrogen monoxide; B : In the presence of nitrogen monoxide [(10~13) ppm]

Table 3 は共存ガス成分として, 一酸化炭素, 二酸化炭素, メタン, 二酸化硫黄, 亜酸化窒素を選び, それらの影響を一酸化窒素濃度 (10~13)ppm の場合と 0ppm の場合とについて調べた結果である。

その結果, 一酸化炭素は正の干渉を, 二酸化炭素, メタン, 二酸化硫黄は負の干渉を示した。なお, 亜酸化窒素は干渉を示さなかった。又, 共存ガスの影響は一酸化窒素が存在すると, 存在しない場合に比べ幾分か大きくなるが, その程度は小さく, これら共存ガスの影響はほとんど無視できることが分かった。

なお, 本研究は鉄鋼設備窒素酸化物防除技術開発基金の研究助成金によった。

(1975 年 10 月, 本会第 24 年会において一部発表)

文 献

- 1) 荻野 博, 荒木 峻 : ぶんせき, **12**, 804 (1975).
- 2) A. Fontijn, A. J. Sabadell, R. J. Ronco : *Anal. Chem.*, **42**, 575 (1970).
- 3) J. E. Sigsby, Jr., F. M. Black, T. A. Beller, D. L. Klosterman : *Environ. Sci. Technol.*, **7**, 51 (1973).
- 4) H. P. Broida, H. I. Schiff, T. M. Sugden : *Trans. Faraday Soc.*, **57**, 259 (1961).
- 5) M. A. A. Clyne, B. A. Thrush : *Discuss. Faraday Soc.*, **33**, 139 (1962).
- 6) F. M. Black, J. E. Sigsby : *Environ. Sci. Technol.*, **8**, 149 (1974).
- 7) K. J. Krost, J. A. Hodgeson, R. K. Stevens : *Anal. Chem.*, **45**, 1800 (1973).

☆

Development of chemiluminescent method of nitrogen oxides using atomic hydrogen-nitrogen monoxide reaction. Hiroshi OGINO, Shigetaka SUZUKI and Shun ARAKI (Faculty of Technology, Tokyo Metropolitan University, 2-1-1, Fukazawa, Setagaya-ku, Tokyo)

The following chemiluminescent reaction of nitrogen monoxide with atomic hydrogen generated by microwave discharge (2450 MHz) was applied to the determination of nitrogen oxides, NO_x ($\text{NO} + \text{NO}_2$).

where M is a third-body molecule. The emission intensity is proportional to atomic hydrogen and nitrogen monoxide concentrations;

$$I = I_0 [\text{H}] [\text{NO}]$$

If [H] is made large compared with [NO], the emission intensity (I) is proportional to the concentration of nitrogen monoxide, because [H] can be assumed to be constant.

Nitrogen dioxide is rapidly reduced to nitrogen monoxide with an excess of atomic hydrogen, and nitrogen monoxide produced react with atomic hydrogen. The emission intensity is proportional to the sum of concentrations of nitrogen monoxide and nitrogen dioxide because both oxides in eqimolar yield the

same response.

The apparatus consists of a microwave generator, a reaction cell, a photomultiplier (Hamamatsu TV, R-712) and an optical filter (Toshiba, VR-69). Operating conditions are as follows: Cell temperature; 35°C, Cell pressure; 5.5 torr, Microwave generator power; 50 W, Hydrogen gas flow rate; 30 ml/min, Sample gas flow rate; 70 ml/min.

The working curve is linear to the concentration of nitrogen oxides NO_x up to 2500 ppm and the detection limit is about 0.1 ppm under present operating conditions.

Carbon monoxide, carbon dioxide, methane, sulfur dioxide, and nitrous oxide have little or no interference with the determination.

(Received Feb. 28, 1976)

Keywords

Chemiluminescent method

H-NO reaction

Nitrogen oxides (NO_x)

溶媒抽出-汙紙上濃縮法による微量金属のレーザー発光分光分析

内田 弘, 岩崎 廉*

(1976 年 4 月 1 日受理)

レーザー光を用いた発光分光法によって、汙紙上に濃縮されたマイクログラム以下の微量金属を定性・定量分析する方法を検討した。金属のジエチルジチオカルバミン酸 (DDTC) 錯体を、錯体の着色を目的として添加したジチゾンを含むクロロホルムで抽出する。抽出相全量を汙紙上に滴下しながら乾燥した後、汙紙の周辺部からクロロホルムを浸透させることによって中央部に集中濃縮する。スパーク放電を二次励起として用いたレーザーマイクロプローブ法によって、濃縮された直径 (5~6) mm のスポット内の中心に近い 5 箇所を、多重撮影する。コバルト (II), パラジウム (II), 銀 (I) は 10 ng, クロム (VI), ニッケル (II), 鉛 (II), ビスマス (III) は 100 ng, その他のマンガン (II), 鉄 (III), 銅 (II), 亜鉛 (II), カドミウム (II), インジウム (III), タリウム (III) でも 1 μg 存在すれば、写真乾板より明白に検出できた。銀 (I), パラジウム (II) に関して、クロロホルム相へのジチゾンの添加量、並びに最適スパーク放電条件を求め、定量法を検討した。溶液として調製した量にして、銀 (I) は (3~300) ng, パラジウム (II) は (1~300) ng の領域で、検量線が得られた。30 ng の試料に関する再現性は、変動係数にしてそれぞれ 24.0%, 19.3% であった。内部標準法と、共存元素の影響を検討した。

1 緒 言

発光分光分析法において、レーザー光を光源として用いると、半導体¹⁾, 大気浮遊粒子²⁾ などの微小試料の分析のみならず、電導性を持たないため X 線マイクロアナライザーを使用できない、生体試料³⁾ 及び考古学的に貴重なセラミックス試料⁴⁾ などにおける局所部分の分析が可能となる。更には短時間で多数の試料を分析できることもあって、鉱物⁵⁾, 金属⁶⁾ などの分析にまで広く適用されている。

しかしながら、レーザー発光分光法による定量分析に

関しては問題が多い。その原因の一つは、ミクロンオーダーで、均一性が保持され、かつ任意の組成濃度を持つ標準試料の調製が困難なことにある。更には微小部分の分析であるために、内部標準法及び標準添加法を行にくい。一般的な調製法である金属や酸化物の粉末に黒鉛などを混ぜて圧縮する方法では、感度に乏しく、均一性もあまり良くない。他の調製法としては、感度を重視したために均一性が乏しくなり再現性が低下した方法⁷⁾, それとは反対に、均一性を保持したために著しく感度を下げた例⁸⁾ などが報告されている。

簡単な試料処理によって微量成分を分離し、これをごく小さい領域に濃縮できれば、レーザー発光法の特徴を生かした高い感度の分析が期待できる。このような試料

* 神奈川県工業試験所：神奈川県横浜市金沢区昭和町 3173